

1/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05262358 **Image available**

HARDENER FOR EPOXY RESIN

PUB. NO.: 08-217858 [JP 8217858 A]

PUBLISHED: August 27, 1996 (19960827)

INVENTOR(s): AKIMOTO KOJI

HAYANO SATOSHI

KUSANO SHOJI

TSUKADA YASUTADA

APPLICANT(s): ASAHI DENKA KOGYO KK [000038] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-029780 [JP 9529780]

FILED: February 17, 1995 (19950217)

INTL CLASS: [6] C08G-059/50; C08G-014/00; C08G-059/40; C08L-061/02

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY -- Coating Material Adhesives)

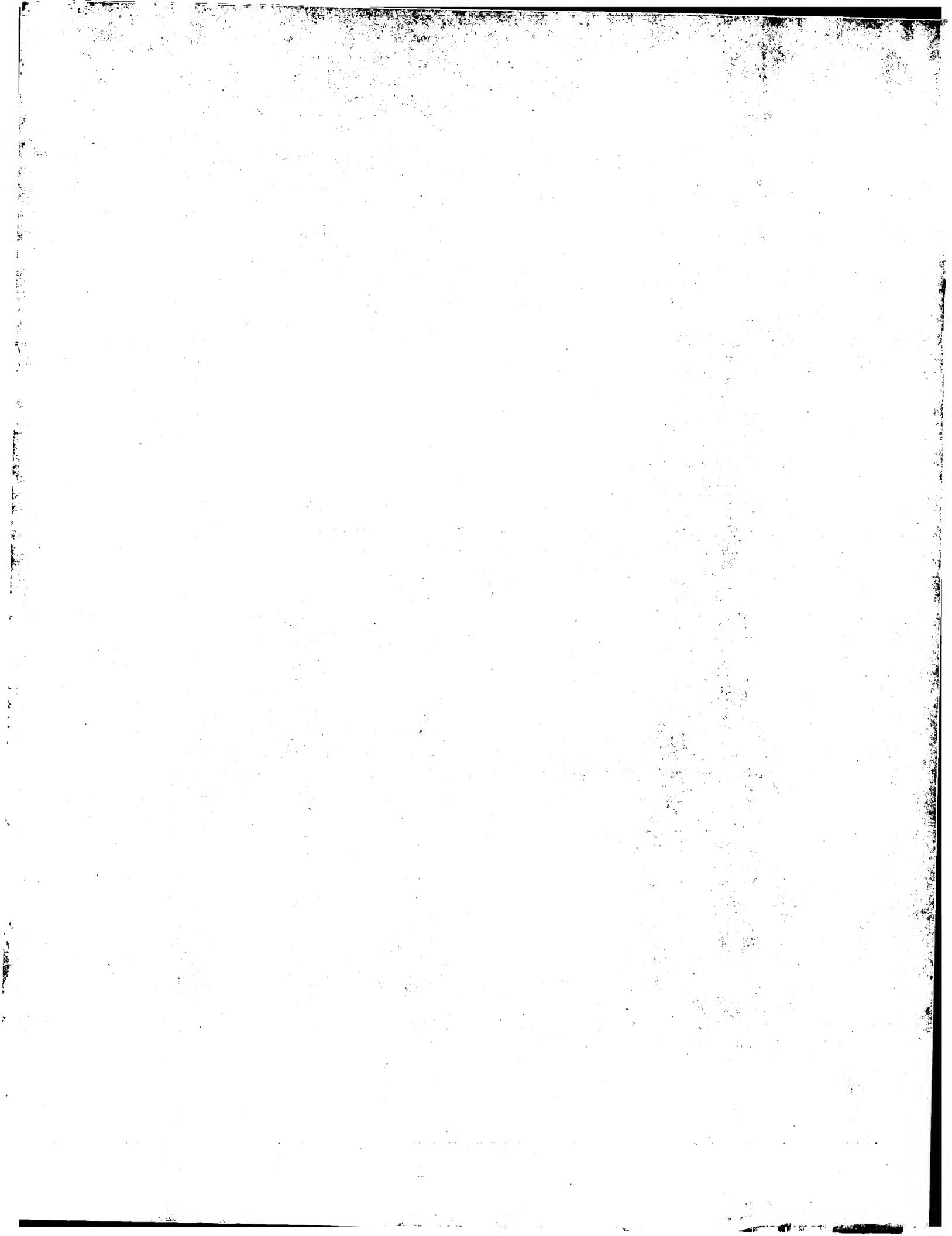
JAPIO KEYWORD: R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a hardener for an epoxy resin consisting of a specified ketimine compound (modified substance), free from troubles of volume shrinkage and smell, having a long pot life and a short hardening time, applicable even to a thick article and capable of producing an epoxy resin cured material excellent in weather resistance and oil resistance.

CONSTITUTION: This hardener for an epoxy resin consists of a ketimine compound obtained by reacting at least one kind of amine compound containing at least one primary amino group expressed by the formula (R₁ is a 1-32C alkylene, (alkyl substituted) cycloalkylene, etc.; R₂ and R₄ are each H or a 1-4C alkyl; R₃ is a (hydroxy substituted alkylene; R₅ is H, a (cyclo)alkyl, etc.; p and m are each 0 or 1; n=0-18) in a molecule with at least one kind of ketone resin, or its modified substance, The reaction is carried out in the range of the mol ratio of the primary amine group contained in the amine compound to the carbonyl oxygen contained in the ketone resin of 1/3 to 3/1.

?



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217858

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| C 08 G 59/50 | N J A | | C 08 G 59/50 | N J A |
| 14/00 | N D C | | 14/00 | N D C |
| 59/40 | N J U | | 59/40 | N J U |
| C 08 L 61/02 | L N X | | C 08 L 61/02 | L N X |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-29780 | (71)出願人 | 000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)2月17日 | (72)発明者 | 秋本 耕司 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電 化工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 早野 敏 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電 化工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 草野 昭二 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電 化工業株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 羽鳥 修 |
| | | | 最終頁に続く |

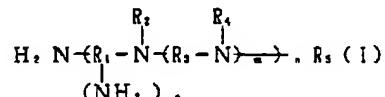
(54)【発明の名称】エポキシ樹脂用硬化剤

(57)【要約】

【目的】長いポットライフと短い硬化時間をもち、体積収縮や臭気の問題もなく、厚物にも利用可能な耐候性や耐油性等に優れるエポキシ樹脂硬化物を形成し得るエポキシ樹脂用硬化剤を提供すること。

【構成】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、下記【化1】の一般式(I)で表される1級アミノ基を分子中に1個以上含有するアミン化合物の少なくとも一種およびケトン樹脂の少なくとも一種を、該アミン化合物が含有する1級アミノ基と該ケトン樹脂が含有するカルボニル酸素とのモル比が1/3~3/1となる範囲で反応させることにより得られるケチミン化合物またはその変成物からなるものである。

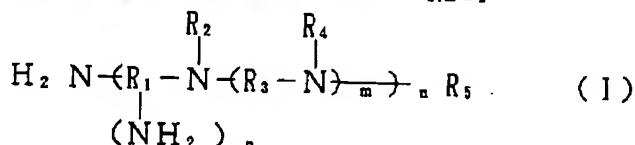
【化1】



(式中、R₁は炭素数1~32の直鎖または分岐のアルキレン基、アルキル基で置換されていてよいシクロアルキレン基またはこれらとの組み合わせされた基を表し、該アルキレン基は鎖中に芳香環または複素環を含んでいてよい。R₂およびR₃は水素原子または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を表す。R_pはアミノ基に隣接する炭素以外の炭素がヒドロキシ基で置換されていてよいアルキレン基を表す。R_qは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアルキレン基とシクロアルキル基の組み合わせされた基を表し、該アルキル基は末端を芳香環または複素環で置換されていてよい。pおよびqは0または1を表し、nは0~18の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記〔化1〕の一般式(I)で表される1級アミノ基を分子中に1個以上含有するアミン化合物の少なくとも一種およびケトン樹脂の少なくとも一種を、該アミン化合物が含有する1級アミノ基と該ケトン*



*樹脂が含有するカルボニル酸素とのモル比が1/3~3/1となる範囲で反応させることにより得られるケチミン化合物またはその変成物からなるエポキシ樹脂用硬化剤。

【化1】

(式中、R₁は炭素数1~3の直鎖または分岐のアルキレン基、アルキル基で置換されていてもよいシクロアルキレン基またはこれらの組み合わされた基を表し、該アルキレン基は鎖中に芳香環または複素環を含んでいてもよい。R₂およびR₄は水素原子または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を表す。R₃はアミノ基に隣接する炭素以外の炭素がヒドロキシ基で置換されていてもよいアルキレン基を表す。R₅は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアルキレン基とシクロアルキル基の組み合わされた基を表し、該アルキル基は末端を芳香環または複素環で置換されていてもよい。pおよびmは0または1を表し、nは0~18の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定のアミン化合物とケトン樹脂とを反応させて得られるケチミン化合物またはその変成物からなるエポキシ樹脂用硬化剤に関する、詳しくは、分子中に1個以上の1級アミノ基を有する特定のアミン化合物とケトン樹脂とを反応させて得られるケチミン化合物またはその変成物からなる、ポットライフに優れ、得られるエポキシ樹脂硬化物の収縮のない潜在性のエポキシ樹脂用硬化剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】エポキシ樹脂および硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物は、各種基材に対する接着性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性など多くの優れた特性を有しており、広い産業分野、特に、塗料、接着剤、表面改質剤の分野で貢献されている。

【0003】上記エポキシ樹脂組成物に用いられる硬化剤としては、種々のアミン化合物が知られている。該アミン化合物のなかで、1級アミノ基を有するアミン化合物はエポキシ樹脂との反応性が高く、短時間で硬化できる反面、ポットライフが短くなる欠点を有している。

【0004】この欠点を解決する方法として、化合物そのものには硬化剤としての働きはなく使用時に大気中の

水分と反応して1級アミン化合物を生じるポットライフに優れる硬化剤として、ケチミン系の硬化剤(ケチミン化合物)が特開昭61-12723号公報、特開平3-195724号公報および特開平4-1220号公報に提案されている。

【0005】しかし、これまでに提案してきたケチミン化合物は、種々のアミンにメチルイソブチルケトン(MIBK)等の溶剤型のケトン化合物を反応させていたため、加水分解によって再生するケトン化合物が硬化の過程で揮散して硬化物の収縮や臭気の発生という好ましくない現象を引き起こしていた。また、揮散する成分をもつために薄物でしか利用できなかた。

【0006】さらに、特開平5-132541号公報には、ケトン樹脂の可能性は示唆されているものの具体的な実施に関する記載がなく、しかも、組み合わされるアミン化合物がポリオキシアルキレンアミンであるため反応性が弱く、ポットライフには優れるものの硬化に長時間を要するため実用的でなかつた。

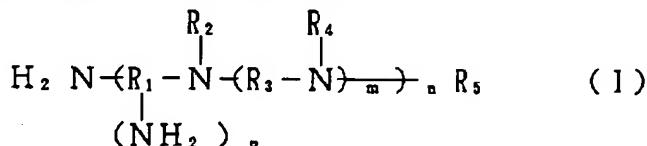
【0007】従って、本発明の目的は、長いポットライフと短い硬化時間をもち、体積収縮や臭気の問題もなく、厚物にも利用可能な耐候性や耐油性等に優れるエポキシ樹脂硬化物を形成し得るエポキシ樹脂用硬化剤を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、銳意検討を重ねた結果、1分子中に1個以上の1級アミノ基を有する特定のアミン化合物およびケトン樹脂を反応させて得られるケチミン化合物またはその変成物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いることにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0009】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記〔化2〕(前記〔化1〕と同じ)の一般式

(I) で表される1級アミノ基を分子中に1個以上含有*



(式中、R₁は炭素数1～32の直鎖または分岐のアルキレン基、アルキル基で置換されていてもよいシクロアルキレン基またはこれらの組み合わされた基を表し、該アルキレン基は鎖中に芳香環または複素環を含んでいてもよい。R₂およびR₄は水素原子または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を表す。R₃はアミノ基に隣接する炭素以外の炭素がヒドロキシ基で置換されていてもよいアルキレン基を表す。R₅は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアルキレン基とシクロアルキル基の組み合わされた基を表し、該アルキル基は末端を芳香環または複素環で置換されていてもよい。pおよびmは0または1を表し、nは0～18の整数を表す。)

【0011】以下、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤について詳細に説明する。

【0012】本発明に用いられる上記一般式(I)で表される1級アミノ基を分子中に1個以上含有するアミン化合物(以下、「アミン化合物(I)」と称す)は、下記〔化3〕の一般式(I-1)で表される脂肪族アミン類、下記〔化4〕の一般式(I-2)で表される脂環族※



(式中、R₆は炭素数2～12のアルキレン基またはシクロアルキレン基を表し、R₇およびR₈は水素原子または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を表し、aは1～12の整数を表す。)

【0014】

*するアミン化合物の少なくとも一種およびケトン樹脂の少なくとも一種を、該アミン化合物が含有する1級アミノ基と該ケトン樹脂が含有するカルボニル酸素とのモル比が1/3～3/1となる範囲で反応させることにより得られるケチミン化合物またはその変成物からなるエポキシ樹脂用硬化剤を提供するものである。

【0010】

【化2】

※アミン類、下記〔化5〕の一般式(I-3)で表される脂肪脂環族アミン類、下記〔化6〕の一般式(I-4)で表される芳香環含有脂肪族アミン類および下記〔化7〕の一般式(I-5)で表される複素環含有脂肪族アミン類に大別される。

【0013】

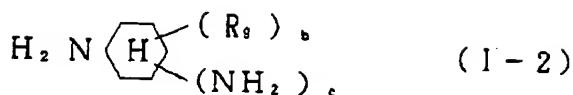
【化3】

(4)

特開平8-217858

5

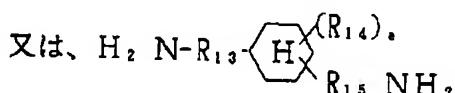
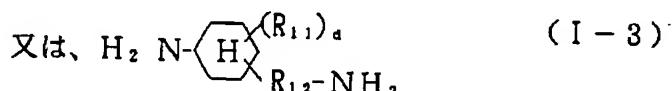
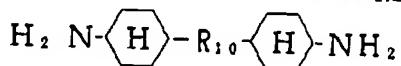
6



(式中、 R_9 は水素原子または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を表し、 b は1または2を表し、 c は0～2の整数を表す。)

【0015】

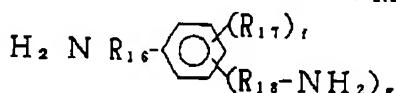
* * 【化5】



(式中、 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{15} は炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R_{11} および R_{14} は水素原子および炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を表し、 d および e は1または2を表す。)

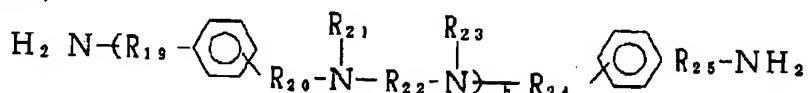
【0016】

* * 【化6】



又は、

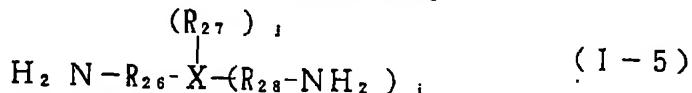
(I-4)



(式中、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} および R_{20} は炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R_{17} 、 R_{21} および R_{23} は水素原子または炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を表し、 R_{22} は窒素原子に直接結合していない炭素原子上の水素原子がヒドロキシ基で置換されていてよい炭素数2～8のアルキレン基を表し、 f および g は0～2の整数を表し、 h は1～18の整数を表す。)

【0017】

★40★【化7】



(式中、 X は複素環を表し、 R_{26} および R_{28} は炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R_{27} は炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を表し、 i は0または1を表し、 j は0～2の整数を表す。)

【0018】前記一般式(I-1)において、 R_6 で表されるアルキレン基としては、エチレン、1, 2-プロピレン、50メチレン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン等の

直鎖または分岐のアルキレン基があげられ、シクロアルキレン基としてはシクロヘキシリ基およびアルキル基で置換されたシクロヘキシリ基があげられる。

【0019】前記一般式(I-1)～(I-5)において、R₇、R₈、R₉、R₁₁、R₁₄、R₁₇、R₂₁、R₂₃およびR₂₇で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチルおよび第三ブチル等の基があげられる。

【0020】また、R₁₀、R₁₂、R₁₃、R₁₅、R₁₆、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₄、R₂₅、R₂₆およびR₂₈で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、1,2-ブロピレン、1,3-ブロピレン、1,4-ブチレン、ブチレンおよびヘキサメチレン等の基があげられる。

【0021】また、R₂₂で表されるアルキレン基としては、エチレン、1,2-ブロピレン、1,3-ブロピレン、1,4-ブチレン、ブチレン、ヘキサメチレンおよび2-ヒドロキシ-1,3-ブロピレン等の基があげられる。

【0022】また、Xで表される複素環としては、ビペラジニル基および2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3,9-イル基等があげられる。

【0023】従って、本発明に用いられる上記アミン化合物(I)のより具体的な例示としては、次に示すものがあげられ、使用に際しては、1種または2種以上で用いられる。上記脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、1,2-ブロピレンジアミン、1,3-ブロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ペントエチレンヘキサン、ジブロピレントリアミン、ジメチルアミノブロピルアミン、ジエチルアミノブロピルアミンなどがあげられる。

【0024】上記脂環族アミン類としては、メンセンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、2,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンなどがあげられる。

【0025】上記複素環含有脂肪族アミン化合物としては、N-アミノエチルビペラジンおよび3,9-ビス(3-アミノブロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどがあげられる。

【0026】上記芳香環含有脂肪族アミン類としては、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンのほか、m-キシリレンジアミンのエピクロルヒドリン変成物などがあげら

れる。

【0027】本発明に用いられるケトン樹脂としては、シクロヘキサン(以下、「アノン」と称す)、アセトフェノンおよびアセトフェノンとフェノールのホルムアルデヒドによる縮合物などがあげられ、使用に際しては、1種または2種以上で用いられる。

【0028】本発明において、上記アミン化合物(I)と上記ケトン樹脂とからケチミン化合物(以下、「ケチミン系硬化剤」ということがある)を合成する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、上記アミン化合物(I)と上記ケトン樹脂とを、160℃～220℃で2～10時間脱水縮合してケチミン化合物を得る方法などが好ましくあげられる。

【0029】本発明において、上記アミン化合物(I)および上記ケトン樹脂は、該アミン化合物(I)が含有する1級アミノ基と該ケトン樹脂が含有するカルボニル酸素とのモル比(前者/後者)が1/3～3/1、好ましくは1/2～2/1となる範囲で反応させる。上記モル比が3/1超(1級アミノ基が多過ぎる)であると、

ケチミン化した効果が小さくボットライフが短くなり、上記モル比が1/3未満(ケトン樹脂が大過剰)であっても、ケチミン化の効果は変わらず硬化物の物性を低下させることになる。

【0030】本発明の硬化剤は、上記アミン化合物(I)と上記ケトン樹脂との反応生成物であるケチミン化合物またはその変成物からなるものである。ここで、該ケチミン化合物の変成物とは、硬化物の防食性能等を改善するために、周知の変成処理を施したものである。

【0031】上記変成物の変成処理は、特に制限を受けないが、特に、モノまたはポリエポキシ化合物をアミノ基に反応させるエポキシ付加、フェノール類およびホルムアルデヒドを反応させるマンニッヒ化、ダイマー酸等のカルボン酸を反応させるアマイド化、アクリロニトリル等のオレフィン化合物をアミノ基に付加させるミカエル付加が好ましい。これらの変成処理は、過剰の1級アミノ基の他、用いられるアミン化合物が2級アミノ基を含む場合は、2級アミノ基に対しても行うことができる。上記変成処理の工程は、ケチミン化の前でも後でもよい。

【0032】本発明の硬化剤によって硬化されるエポキシ樹脂は、通常用いられる分子内に平均一個より多くのエポキシ基を有する化合物であれば、その構造等に特に制限を受けることなく用いることができ、特に、分子内に平均一個より多くのグリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリジルアミノ基等のグリシジル基を有するものが好ましい。

【0033】上記グリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂は、フェノール性またはアルコール性水酸基を周知の方法でグリシジルエーテル化して得られるものであり、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、ビロカ

テコール、フロログルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルソクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルソクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、ビス（ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロヘキシルメタン、シクロヘキシリデンビスフェノール、チオビスフェノール、スルホビスフェノール（ビスフェノールS）、オキシビスフェノール、1, 3-ビス（4-ヒドロキシクミル）ベンゼン、1, 4-ビス（4-ヒドロキシクミル）ベンゼン、フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等の単核または多核多価フェノール類のポリグリシジルエーテルおよびエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のグリシジルエーテルがあげられる。

【0034】上記グリシジルエステル基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スペリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体などがあげられる。

【0035】上記グリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、N, N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタン等があげられる。

【0036】その他、本発明の硬化剤は、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化サフラワー油、エポキシ化トール油等のエポキシ化天然油脂、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペントジエンジエポキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合物等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物等にも有効に使用することができる。

【0037】上記エポキシ樹脂は、単独でまたは二種以上を混合して用いることができ、また、必要に応じて溶

剤、モノエポキシ化合物等を加えることもできる。

【0038】本発明の硬化剤は、上記エポキシ樹脂へ適用するに際し、その適用方法および使用量において特に制限されるものではないが、保存時の安定性が高い2液型として硬化物作成時に混合することが好ましい。また、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量と本発明の硬化剤の活性水素当量との比（前者/後者）は、1/1. 4~1/0. 6であるのが好ましく、1/1. 1~1/0. 8であるのがより好ましい。上記比が1/0. 6超（硬化剤が少ない）であると、得られる硬化物の機械的強度が小さくなり、上記比が1/1. 4未満（硬化剤が多過ぎる）であると、硬化速度は速くなるものの、経済的に不利になる場合がある。

【0039】本発明の硬化剤および上記のエポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、通常用いられる他の硬化剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、充填剤、補強剤、顔料、染料、溶媒、可塑剤、均染剤、チキソトロピー剤、難燃剤、離型剤等の常用の添加剤を用いることができる。

【0040】上記エポキシ樹脂組成物（硬化性組成物）は、適当な方法、例えば、刷毛塗り、ローラー、スプレー、ヘラ付け、プレス塗装、ドクターブレード塗り、電着塗装、浸漬塗装などの方法によって基体に塗布することによって、下塗りまたは中塗り塗料、充填剤、シール材、保護塗料、被膜材、シーリング材、モルタル、コーティング材などとして用いられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例をもって、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施例によって制限を受けるものではない。

【0042】ケチミン系硬化剤の合成

実施例1

ガラス製フラスコに、メタキシリレンジアミン（MXD A）136g、アセトフェノン系ケトン樹脂（カルボニル基当量150）150gをとり、200℃で5時間脱水反応を行い理論量の生成水18gの留出を確認して、冷却して黄色液状物268gを得た。

【0043】実施例2~9および12~14

アミン化合物および/またはケトン樹脂の種類および量を、下記〔表1〕に示したように変化させる以外は合成例1と同様にしてケチミン系硬化剤を得た。

【0044】実施例10

MXDA 136gにビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（EP-4100：エポキシ当量190）38gを添加して80℃で2時間反応した後、アノン系ケトン樹脂（ケトン樹脂当量125）125gを加え、200℃で5時間脱水反応を行い理論量の生成水18gを確認し、冷却して黄色液状物281gを得た。

【0045】実施例11

MXDA 136gにアクリロニトリル53gを加え、7

0℃で2時間変性処理した後、実施例10と同様にしてケトン樹脂と反応して、黄色液状物296gを得た。

【0046】尚、実施例に用いたアセトフェノン系、アセトフェノン/フェノール系およびアノン系ケトン樹脂のカルボニル基当量は各々150、280および125であった。

【0047】比較例1~4

本発明のケチミン系硬化剤の公知の硬化剤に対する優位性を評価するため、m-キシレンジアミンのエポキシ樹脂

*脂アクト品を80℃×2時間で合成した。また、プロピレングリコールジアミンとケトン樹脂およびジアミノジフェニルメタンとケトン樹脂から実施例1と同様にして、またm-キシレンジアミンとメチルイソブチルケトン(以下、「MIBK」と称す)から160℃×20時間還流総合によりケチミン系硬化剤を各々合成した。

【0048】

【表1】

| | アミン化合物 | 重量 | ケトン樹脂 | 重量 | 留出水 | 外観 |
|-----|-------------|-------|----------------|-------|------|----|
| 実施例 | 1 MXDA | 136 g | アセトフェノン系 | 150 g | 18 g | 液状 |
| | 2 同 | 136 g | 同 | 225 g | 27 g | 液状 |
| | 3 同 | 136 g | 同 | 300 g | 36 g | 液状 |
| | 4 同 | 136 g | アセトフェノン/フェノール系 | 280 g | 18 g | 液状 |
| | 5 同 | 136 g | 同 | 420 g | 27 g | 液状 |
| | 6 同 | 136 g | 同 | 560 g | 36 g | 液状 |
| | 7 同 | 136 g | アノン系 | 125 g | 18 g | 液状 |
| | 8 同 | 136 g | 同 | 250 g | 36 g | 液状 |
| | 9 同 | 136 g | 同 | 375 g | 36 g | 液状 |
| | 10 変性アミン1* | 174 g | 同 | 125 g | 18 g | 液状 |
| | 11 変性アミン2** | 189 g | 同 | 125 g | 18 g | 液状 |
| | 12 TETA** | 146 g | 同 | 250 g | 36 g | 液状 |
| | 13 BACHM** | 210 g | 同 | 250 g | 36 g | 液状 |
| | 14 IPDA** | 170 g | 同 | 250 g | 36 g | 液状 |
| 比較例 | 1 MXDA | 136 g | EP-4100** | 38 g | — | 液状 |
| | 2 PPGジアミン** | 230 g | アノン系 | 250 g | 36 g | 液状 |
| | 3 ジミクニカルタツ | 198 g | 同 | 250 g | 36 g | 液状 |
| | 4 MXDA | 136 g | MIBK | 200 g | 36 g | 液状 |

*1 : MXDA/EP-4100 = 136/38 (重量)

*2 : MXDA/アクリロニトリル = 136/53 (重量)

*3 : トリエチレンテトラミン

*4 : ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン

*5 : イソホロジアミン

*6 : ポリプロピレンオキサイドジアミン(平均分子量230)

*7 : ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

【0049】硬化剤としての性能評価

参考例1

エポキシ樹脂(EP-4100)100重量部に実施例1で得られたケチミン系硬化剤32重量部を加えよく攪拌した。硬化剤の硬化時の性能を評価するため、深さ3mmで30mm四方の注型に入れて室温で一週間養生して以下の評価を行った。また、得られた硬化物の物性を評価するため軟鋼板に300μmの厚さで塗布して室温で1週間養生して試験片を得た。

【0050】硬化時における性能評価(作業性評価)としては、タックフリー時間およびポットライフを測定した。タックフリー時間は軟鋼板への塗布膜を23℃で硬化させた時の塗面の中央を指先で静かにそっとこすって

みて、塗面にすり跡が付かない状態になるまでの時間を測定し、24時間以内が実用可能な性能とした。ポットライフは室温で混合したエポキシ樹脂と硬化剤との混合物100gの粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間を測定し、6時間以上が実用可能な性能とした。両方の性能が実用可能範囲にあるものを○、どちらか一方でも実用範囲外のものを×として実用性を評価した。また、寸法安定性評価として、注型で得られた硬化物について、表面状態の収縮を目視により評価した。また、養生の前後における重量減少率から養生中におけるケトン化合物の揮散による体積収縮の有無を評価した。さらに、養生3日目のエポキシ樹脂硬化物の臭気によりケトン化合物の揮散を確認した。

【0051】なお、外観および臭気についての評価基準* *は以下の通りとした。

外観

○: 異常なし △: 若干収縮あり ×: 収縮あり

臭気

○: 無 △: 僅かに臭気あり ×: ケトン臭あり

【0052】硬化物の性能評価（硬化物強度評価）としては、サンシャインウェザオメーター500時間での変色およびショーキングにより耐候性を評価し、トルエンに1週間浸漬後の塗膜の外観変化により耐油性を評価した。

【0053】なお、耐候性および耐油性についての評価基準は以下のとおりとした。

耐候性

○: 変色は小さく、ショーキングは認められない。

×: 変色が激しい。または、ショーキングが明らかに認められる。

耐油性

○: 外観上の異常はない。 ×: 膨潤による膨れが認められる。

【0054】参考例2～14

※20

※硬化剤を実施例1で得られたケチミン系硬化剤から実施例2～14で得られた硬化剤に変えた以外は参考例1と同様にエポキシ当量と活性水素当量との比が1/1になるようにしてエポキシ樹脂硬化物を得、参考例1と同様の評価を行った。参考例1と合わせて下記〔表2〕に配合と結果を示す。

【0055】比較参考例1～4

硬化剤を比較例1～4で合成した硬化剤に変えた以外は参考例1と同様にエポキシ当量と活性水素当量が1/1になるようにしてエポキシ樹脂硬化物を得、参考例1と同様の評価を行った。参考例1～14と合わせて下記〔表2〕に配合と結果を示す。

【0056】

〔表2〕

| | 作業性 | | | 寸法安定性 | | | 硬化物強度 | |
|-----|-------|--------|-----|-------|--------|----|-------|-----|
| | タックフリ | ポットライフ | 実用性 | 外観 | 重量減少 | 臭気 | 耐候性 | 耐油性 |
| 参考例 | | | | | | | | |
| 1 | 5 | 12 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 2 | 6 | 25 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 3 | 6 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 4 | 5 | 10 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 5 | 6 | 25 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 6 | 6 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 7 | 5 | 12 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 8 | 9 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 9 | 16 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 10 | 5 | 10 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 11 | 8 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 12 | 8 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 13 | 8 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 14 | 8 | > 50 | ○ | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 比較 | | | | | | | | |
| 参考例 | | | | | | | | |
| 1 | 5 | 1 | × | ○ | < 0.1% | ○ | ○ | ○ |
| 2 | > 50 | > 50 | × | ○ | < 0.1% | ○ | × | × |
| 3 | > 50 | > 50 | × | ○ | < 0.1% | ○ | × | ○ |
| 4 | 9 | > 50 | ○ | × | 8% | × | ○ | ○ |

【0057】上記〔表2〕の結果から次のことが明らかである。本発明の硬化剤（ケチミン系硬化剤）を用いたエポキシ樹脂硬化物（参考例1～14）は、長いポットライフを持ちながらタックフリーの時間は短いが、比較参考例1～4のように1級アミノ基を有するアミン化合物をそのまま用いたり、ポリオキシアルキレンアミンと

ケトン樹脂から合成されるケチミン系硬化剤を用いた場合に比べ、作業性において優れる。

【0058】また、比較参考例4との比較より、ケトン樹脂をケチミン系硬化剤に用いたことにより、得られる硬化物にケトン化合物の揮散によると考えられる収縮や臭気の問題がなく寸法安定性に優れた、商品性の高い工

ポキシ樹脂硬化物が得られる。

【0059】さらに、ポリオキシアルキレンアミンとケトン樹脂より得られるケチミン系硬化剤を用いた場合（比較参考例2）には、得られる硬化物の耐候性が低く耐油性も劣るが、本発明の硬化剤を用いた場合には耐候性および耐油性においても優れた硬化物が得られる。

【0060】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂用硬化剤は、長いポットライフと短い硬化時間を有し、体積収縮や臭気の問題もなく、厚物にも利用可能な耐候性や耐油性等に優れるエポキシ樹脂硬化物を形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 塚田 康尹

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

